

Zur Kinetik der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure

INAUGURALDISSERTATION

**zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel**

von

ROBERT GOBAT

aus Crémines (Bern)

**Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1955**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kinetik der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ROBERT GOBAT

aus Crémines (Bern)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1955

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *W. Kuhn* und
Dr. *F. Bürki*.

Basel, den 27. Februar 1940.

Prof. Dr. *T. Reichstein*
Dekan.



Einleitung

Es ist bekannt, dass Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung elektrolitisch reduziert werden kann. Als Bedingung gilt die Verwendung von Kathodenmaterialien mit hohen Wasserstoffüberspannungen. Je nach den eingehaltenen Bedingungen ist der Verlauf der Reduktionen hinsichtlich der Endprodukte verschieden. Charakteristisch ist, dass bei niederen Temperaturen (0° – 20°) vornehmlich Glyoxylsäure, bei höheren (40° – 60°) vornehmlich Glykolsäure gebildet wird. Der Zweck vorliegender Arbeit ist es, den Mechanismus dieses charakteristischen Verhaltens zu erforschen.

A. Theoretischer Teil.

1. Einführung.

Zunächst lassen wir einen kleinen Überblick über die wichtigsten, das Thema betreffenden Arbeiten aus der Literatur und einige Patente folgen:

- Avery & Dales*, Berichte **32**, S. 2233 (1899).
Tafel & Friederichs, Berichte **37**, S. 3187 (1904).
E. Baur, Z. S. f. El. Chem., Bd. **25**, S. 102 (1919).
Mohrschulz, Z. S. f. El. Chem., Bd. **32**, S. 434 (1926).
 Patente:
Kinzelberger & Co. (Prag):
 163842, 10. 9. 03 — 210693, 14. 8. 04.
 Dtsch. Gold- und Silber-Scheideanstalt:
 194038, 6. 12. 03 — 204787, 11. 12. 03 — 239312, 2. 10. 10.

Aus all diesen Publikationen lässt sich folgender charakteristische Kern herauschälen:

1. Unkomplizierte Reduktion der Oxalsäure (d. h. Reduktion ohne Molekülsplaltung oder Anlagerung) gelingt nur in mineralsaurer Lösung.

2. Der Kathodenpotentialsprung muss ein bestimmtes Minimum überschreiten.

3. Die Oxalsäure wird zu Glyoxyl- oder Glykolsäure reduziert.

4. Höhere Temperatur und höhere Mineralsäurekonzentration begünstigt die Bildung von Glykolsäure.

Diese vier Punkte bilden die wesentliche Grundlage zur erfolgreichen Reduktion der Oxalsäure. Um sicher zu gehen, haben wir diesen Befund durch eigene Versuche überprüft und bestätigt gefunden. Wir möchten jedoch noch folgende Ergänzung beifügen:

Als Reduktionsprodukte der Oxalsäure in mineralsaurer Lösung an Bleielektroden haben wir nur Glyoxylsäure und Glykolsäure festgestellt. Weitere Reduktion zu Essigsäure oder der zweiten Carboxylgruppe gelingt nicht. Auch fanden wir im Gegensatz zu Mohrschulz in keinem Fall Dioxyweinsäure, Weinsäure usw., also kein pinakonartiges Zusammenschmelzen zweier Oxalsäuremolekeln. Dagegen stellten wir fest, dass bei allen Versuchen bei der Bildung von Glykolsäure stets auch Glyoxylsäure nachweisbar ist. Andererseits konnte bei allen in Frage kommenden Temperaturen aus Glyoxylsäure Glykolsäure gebildet werden. Wir haben daraus den Schluss gezogen, dass bei der Reduktion der Oxalsäure zu Glykolsäure immer intermediär Glyoxylsäure entsteht (dies bildet übrigens ein Analogon zur Reduktion von Nitrobenzol, wo ebenfalls der Übergang zu Azoxybenzol nur über die Zwischenstufe Nitrosobenzol vonstatten geht).

Infolge dieser Feststellungen erweitert sich die angegebene Reihe von 4 Punkten um weitere drei, nämlich:

5. Bei allen Temperaturen des betrachteten Gebietes (0° – 60°) entstehen stets Glyoxylsäure und Glykolsäure nebeneinander.

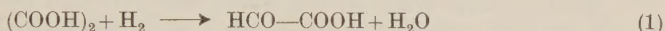
6. Glykolsäure wird aus intermediär entstandener Glyoxylsäure gebildet.

7. (An Stelle von 4) Das Verhältnis Glykolsäure zu Glyoxylsäure steigt mit der Temperatur.

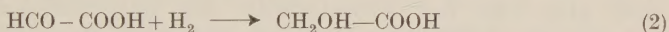
Mit Hilfe dieser Ergebnisse können wir nun unser Problem etwas genauer präzisieren.

2. Problemstellung.

Im vorangehenden Abschnitt haben wir festgestellt, dass für die Reduktion der Oxalsäure, also für die Abnahme ihrer Konzentration, nur ein Vorgang in Betracht kommt, nämlich:



Dieser Vorgang verursacht, wie ersichtlich, zunächst die Bildung der Glyoxylsäure. Diese wird aber stets mehr oder weniger stark weiter reagieren im Sinne der Gleichung:



was die Bildung von Glykolsäure zur Folge hat. Diese zwei Vorgänge finden nun räumlich nebeneinander auf der Kathodenoberfläche statt. Zu diesen eigentlichen Reaktionen gesellen sich aber noch Diffusionsvorgänge, denn es ist klar, dass sowohl die Oxalsäure aus dem Innern des Kathodenraumes gegen die Kathode heran, als auch die Glyoxyl- bzw. Glykolsäure davon weg gegen das Innere diffundieren müssen.

Die wichtigsten Fragen, die sich aus diesen Überlegungen ergeben, lauten:

1. Welche Vorgänge sind für die Abnahme der Oxalsäurekonzentration im Katholyten geschwindigkeitsbestimmend, und wie gross ist die resultierende Verbrauchsgeschwindigkeit?

2. Wie gross ist der Anteil der an der Kathode gebildeten Glyoxylsäure, der unmittelbar nach Gleichung (2) weiter reduziert wird, bzw. wie gross ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Oxalsäure scheinbar direkt in Glykolsäure übergeführt wird?

3. Welche Vorgänge sind für die Entstehung der Glyoxylsäure bzw. für die Zunahme ihrer Konzentration im Katholyten geschwindigkeitsbestimmend, und wie gross ist die resultierende Bildungsgeschwindigkeit?

4. Welches ist der Einfluss der Temperatur und der Stromdichte auf die genannten Vorgänge?

Die folgenden Abschnitte werden sich mit der Lösung dieser Fragen befassen.

3. Der Mechanismus der Reaktionen.

a) Die Abnahme der Oxalsäure.

Voranehend wurde festgestellt, dass Oxalsäure nur nach



reagieren kann. Unter Voraussetzung, dass diese Reaktion irreversibel verläuft, darf sie im Sinne von *van't Hoff* als dimolekular aufgefasst werden. Da aber im Laufe einer Elektrolyse der eine Partner der Ausgangsstoffe, H_2 , unverändert bleibt, so degeneriert die Reaktion quasi zu einer monomolekularen sog. pseudomonomolekularen Reaktion. Der Verlauf der Konzentration der Oxalsäure während eines Versuches müsste demnach das typische Bild einer monomolekularen Verbrauchsreaktion ergeben.

Dies ist nun in der Tat ziemlich genau der Fall.

Andererseits müssen wir aber, wie im vorangehenden Abschnitt bereits gesagt wurde, beachten, dass auch die Diffusion der Oxalsäure gegen die Kathode für die Geschwindigkeit ihrer Abnahme bestimmend sein kann. Auch die Diffusion würde die Oxalsäurekonzentration analog einer monomolekularen Reaktion abnehmen lassen. Wir sind also mit der Feststellung des monomolekularen Charakters keineswegs in der Lage, zu entscheiden, welcher Vorgang geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wäre einer der beiden Vorgänge sehr viel schneller als der andere, so hätte praktisch nur der langsamere Einfluss auf die Geschwindigkeit. Wenn aber beide ähnlich schnell verlaufen, so wird, infolge der Reversibilität der Diffusion, die Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure durch beide Vorgänge beeinflusst.

Die Diffusion erfolgt gemäss dem *Fick'schen* Gesetz.

$$dq = -D \cdot \frac{dc}{ds} \cdot F \cdot dt \quad (2)$$

dq = Substanzmenge, die im Punkte s durch den Querschnitt F eines Diffusionszylinders unter dem Konzentrationsgefälle dc/ds durchwandert. D = Diffusionskoeffizient.

Durch die der Kathode adhärierende Flüssigkeitshaut (Diffusionsschicht) wandere in der Zeiteinheit die Substanzmenge:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{D \cdot F}{ds} dc = -d \cdot (x - x_0) \quad (3)$$

wo d eine Konstante, x die Oxalsäurekonzentration im Kathodenraum, x_0 diejenige an der Kathodenoberfläche bedeutet.

Im stationären Zustand muss die gegen die Kathodenoberfläche herandiffundierende Menge Oxalsäure jederzeit gleich sein der an dieser Stelle durch den Strom umgewandelten, verschwindenden Menge.

Diese beträgt:

$$dq/dt = -v_0 r' \cdot x_0 = -r x_0 \quad (4)$$

wegen

$$dx_0/dt = -r' x_0 \text{ und } dx_0 \cdot v_0 = dq$$

v_0 = Volumen der der Kathode unmittelbar anhaftenden Schicht,
 r und r' = Konstanten.

Aus (3) und (4) folgt

$$x_0 = \frac{d}{d+r} x$$

womit

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dxV}{dt} = -\frac{d \cdot r}{d+r} x$$

V = Volumen des Katholyten.

bzw.

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d \cdot r}{V(d+r)} \cdot x = -a x \quad (5)$$

eine homogene, lineare Differentialgleichung folgt. Wir haben also wieder einen monomolekularen Verlauf zu erwarten, und es könnte demzufolge auch ebensogut dieser dritte Fall der gekoppelten Geschwindigkeiten vorliegen. Ob es nun in diesem Fall gelingt, aus dem experimentell ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten a auf die Koeffizienten der Teilreaktionen r und d (womit auch s , die Dicke der Diffusionsschicht, errechenbar wäre) zu schliessen, scheint uns sehr fraglich. Da wir jedoch zur Behandlung der weiteren Fragen diese Grössen gar nicht benötigten, verzichteten wir vorläufig darauf, sie überhaupt näher zu ermitteln.

b) Die Entstehung bzw. Zunahme der Glyoxylsäure.

Der experimentell bestimmbare Geschwindigkeitskoeffizient a (Gleichung (5)) charakterisiert, unbeachtet des oder der Vorgänge, aus welchen er hervorgegangen ist, ausser der Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure die ihr gleiche Entstehungsgeschwindigkeit der Glyoxylsäure, denn die verschwindende Oxalsäure verwandelt sich ja zunächst nur in Glyoxylsäure. Wir können also aus dem Verhalten der Oxalsäure schliessen, wieviel Glyoxylsäure in jedem Zeitpunkt gebildet wird. Da nun diese Säure an der Kathodenoberfläche entsteht und eine beliebige Anreicherung dort ausgeschlossen ist, muss sie an diesem Ort auch wieder verschwinden. Im stationären Zustand wird aber die verschwindende jeweils gleich der entstehenden Menge sein müssen. Darum wird auch die zeitlich von der Kathodenoberfläche verschwindende Menge Glyoxylsäure gleich der Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure sein. Es gilt somit:

$$dy_0/dt = -dx/dt = a x$$

wo y_0 sich auf an der Kathodenoberfläche ausgeschiedene Glyoxylsäure bezieht.

Die an der Elektrodenoberfläche ausgeschiedene Glyoxylsäure wird nun zwei Tendenzen aufweisen. Einmal wird sie unter dem Ein-

fluss der Wärmebewegung bestrebt sein, in den Kathodenraum abzu-
diffundieren, ein anderes Mal zufolge eigener Bereitwilligkeit und dank
der starken reduzierenden Kraft der Kathode in Glykolsäure überge-
führt zu werden. Beide Vorgänge werden mit einer bestimmten
Wahrscheinlichkeit erfolgen. Ein Anteil γ werde reduziert, und der
andere Anteil $(1-\gamma)$ diffundiere in den Kathodenraum. γ ist dann ein
Mass für die Wahrscheinlichkeit, dass Oxalsäure an der Kathoden-
oberfläche unmittelbar (d. h. ohne dass die als Zwischenstufe ent-
stehende Glyoxylsäure in den Kathodenraum gelangt) zu Glykolsäure
reduziert wird.

Da der $(1-\gamma)$ fache Betrag der entstehenden Glyoxylsäure in den
Kathodenraum gelangt, wird sich dort diese Säure allmählich an-
reichern. Dies wird aber nicht in dem genannten Masse geschehen
können, denn dieser Zunahme steht noch eine Abnahme gegenüber.
Sobald nämlich die Glyoxylsäure im Kathodenraum auch nur in
ganz kleinen Mengen auftritt, wird sie analog der Oxalsäure das Be-
streben zeigen, gegen die Kathode zu diffundieren, um dort zu
Glykolsäure reduziert zu werden. Diese Abnahme wird nun um so
stärker in Erscheinung treten, je grösser die Konzentration der be-
trachteten Säure geworden ist.

Die resultierende, d. h. im Kathodenraum feststellbare Bildungs-
geschwindigkeit der Glyoxylsäure wird also:

$$dy/dt = a(1-\gamma)x - by \quad (6)$$

wo y = Konzentration der Glyoxylsäure im Katholyten; b = Geschwindigkeitskoeffizient
der Verbrauchsreaktion; Glyoxylsäure $\rightarrow$ Glykolsäure.

c) Die Bildung der Glykolsäure.

Für die Bildung der Glykolsäure stehen zwei Möglichkeiten zur
Verfügung. Die eine davon ist der Glyoxylsäurebildung völlig analog,
und es besteht darum kein Grund, andere Voraussetzungen anzu-
nehmen wie dort. Demzufolge beruht sie auf einer Diffusion der
Glyoxylsäure gegen die Kathode und einer dort erfolgenden Reduk-
tion zu Glykolsäure gemäss Gleichung (2). Dieser Reaktionsmecha-
nismus wird auch hier zu einem Reaktionsverlauf erster Ordnung führen
und gemäss einer homogenen Gleichung sich abwickeln.

$$dz_1/dt = by$$

dz_1 = Anteil 1, entsprechend Möglichkeit 1 der Konzentrationsänderung der Glykolsäure,
 b und y siehe oben.

Die zweite Möglichkeit wurde im vorangehenden Abschnitt als
Wahrscheinlichkeit unmittelbarer Reduktion von Oxalsäure zu Gly-
kolsäure definiert. Ihr Anteil beträgt γax .

Die schlussendlich resultierende Bildungsgeschwindigkeit der
Glykolsäure dz/dt lautet demnach:

$$dz/dt = \gamma ax + by \quad (7)$$

4. Mathematische Lösung.

Als Folge der angeführten Überlegungen gelangten wir zu drei Differentialgleichungen, deren jede auf eine der uns interessierenden Säuren Bezug hat.

$$dx/dt = -a x \quad (5)$$

$$dy/dt = a(1-\gamma)x - b y \quad (6)$$

$$dz/dt = a\gamma x + b y \quad (7)$$

Gleichung (5) ist der Ausdruck für die Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure, Gleichung (6) bzw. (7) derjenige für die Bildungsgeschwindigkeit der Glyoxylsäure bzw. Glykolsäure. Aus diesen Gleichungen sind nun die unbekannten Säurekonzentrationen x , y und z als Funktionen von t bestimmbar.

Aus (5) folgt

$$\int \frac{dx}{x} = -a \int dt$$

woraus

$$x = x_A \cdot e^{-at} \quad (8)$$

x_A = Anfangskonzentration der Oxalsäure.

Das erhaltene x in (6) eingesetzt ergibt:

$$dy/dt = a(1-\gamma)x_A e^{-at} - b y,$$

bzw.

$$y' + b y - a(1-\gamma)x_A \cdot e^{-at} = 0 \quad (6')$$

eine inhomogene, lineare Differentialgleichung in y . Da sich dafür ein partikuläres Integral finden lässt, ist die Integration einfach durchzuführen. Wir schreiben vorerst:

$$y' + A y - B \cdot e^{-at} = 0 \quad (6'')$$

und setzen

$$y = N e^{-at}$$

woraus

$$y' = -a N e^{-at}$$

Durch Einsetzen in (6'') folgt $N = B/A - a$, und das partikuläre Integral lautet somit

$$y = \frac{B}{A-a} e^{-at}$$

Die homogene Gleichung $y' + A y = 0$ hat die Lösung $y = C \cdot e^{-At}$, und damit erhalten wir als vollständige Lösung der Gleichung (6'')

$$y = C \cdot e^{-At} + \frac{B}{A-a} e^{-at}$$

Da für $t = 0$ $y = 0$ sein muss, so folgt $C = B/a - A$, worauf y die Form erhält:

$$y = \frac{B}{a-A} (e^{-At} - e^{-at})$$

bzw. nach Einsetzen der ursprünglichen Konstanten

$$y = x_A \frac{a(1-\gamma)}{a-b} (e^{-bt} - e^{-at}) \quad (9)$$

Durch entsprechendes Einsetzen und Berechnen erhalten wir aus (7)

$$z = x_A \left(1 - \frac{a-a'}{b} e^{-bt} + \frac{b-a'}{a-b} e^{-at} \right) \quad (10)$$

Wir sind somit im Besitze von Gleichungen, die uns die Konzentrationen der drei Säuren als Funktionen der Zeit vermitteln, und es erscheint daher angebracht, sie am experimentellen Befund zu überprüfen. Bevor wir jedoch dazu schreiten dürfen, müssen noch zwei wichtige Korrekturen angebracht werden.

Korrekturen.

Bei der Berechnung der Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure wurde ein Umstand nicht berücksichtigt, nämlich folgender: Die Oxalsäure hat, im Gegensatz zu Glyoxyl- oder Glykolsäure, das Bestreben, mit dem positiven Strom aus dem Kathodenraum abzuwandern (s. S. 29). Dieses Abwandern geschieht nach Art einer monomolekularen Reaktion, d. h. der abwandernde Anteil ist in jedem Augenblick proportional der im Kathodenraum gerade vorherrschenden Oxalsäurekonzentration. Es ist also:

$$dx_1/dt = -ix$$

dx_1 = durch Stromtransport verursachte Konzentrationsänderung der Oxalsäure, i = Geschwindigkeitskoeffizient zum genannten Vorgang.

Die durch diese Gleichung festgelegte Abwanderung muss berücksichtigt werden. Die experimentell ermittelte Konzentrationsänderung der Oxalsäure entspricht also in diesem Falle nicht mehr, wie oben angenommen wurde, der an der Elektrodenoberfläche entstehenden Glyoxylsäure, sondern einer um den Stromtransport vermehrten Grösse. Es wird dann:

$$dx/dt = -ax - ix = -(a+i)x = -cx$$

sein müssen, wodurch:

$$x = x_A \cdot e^{-ct}$$

Diese Grösse wird auch zur Berechnung von y und z Verwendung finden müssen. Zunächst erhalten wir:

$$dy/dt = a(1-\gamma) x_A \cdot e^{-ct} - by \quad (6a)$$

$$dz/dt = a\gamma x_A \cdot e^{-ct} + by \quad (7a)$$

Hierin ist nun a nicht mehr unmittelbar aus den Versuchen zu entnehmen, sondern folgt als Differenz $c-i$, die sich jedoch aus experimentell feststellbaren Summanden zusammensetzt. Durch Integration erhalten wir:

$$y = x_A \frac{a(1-\gamma)}{c-b} (e^{-bt} - e^{-ct})$$

und

$$z = x_A \left(\frac{a}{c} - \frac{a(1-\gamma)}{c-b} \right) e^{-bt} + \frac{a}{c} \cdot \frac{b-c\gamma}{c-b} e^{-ct}$$

Die zweite Korrektur, die an den Grundgleichungen (8), (9) und (10) angebracht werden muss, rührt von folgendem her. Aus Gründen, die im experimentellen Teil angeführt sind (s. S. 31), verlaufen die Elektrolysen während der ersten paar Minuten unübersichtlich. Die unseren Berechnungen zugrunde liegenden Voraussetzungen sind zu Anfang nicht erfüllt. Deshalb kann erst von einer gewissen Zeit ab Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie erwartet werden. Unsere Gleichungen für x , y und z als Funktionen von t dürfen demnach nicht auf die Anfangszeit des Versuches Bezug haben, sondern auf diejenige Zeit, von der an übersichtliche Verhältnisse beim Versuch vorliegen. Diese haben wir mit t_A bezeichnet, und sie bedeutet für die Berechnung die Anfangszeit $t = 0$. Der Versuchsanfang liegt demzufolge bei $t = -t_A$. Zur Zeit $t = 0$ herrschen aber jetzt nicht mehr dieselben Konzentrationen x , y und z , die zur Berechnung von (8), (9) und (10) dienen.

Früher galt:

$$\text{für } t = 0 \quad \text{ist } x = x_A \quad y = 0 \quad z = 0$$

jetzt gilt:

$$\text{für } t = -t_A \quad \text{ist } x = x_0 \quad y = 0 \quad z = 0$$

$$\text{für } t = 0 \quad \text{ist } x = x_A \quad y = y_A \quad z = z_A$$

Unter diesen Voraussetzungen werden natürlich unsere Gleichungen etwas abgeändert ausfallen.

Gleichung (8)

$$x = x_A e^{-at}$$

bleibt zwar erhalten, da x_A bereits der Abweichung gegenüber x_0 der Versuchsanfangskonzentration Rechnung trägt. Gleichung (9) dagegen, hervorgegangen aus der Integration von (6), verwandelt sich als Folge der abgeänderten Anfangsbedingungen in:

$$y = x_A \frac{a(1-\gamma)}{a-b} (e^{-bt} - e^{-at}) + y_A e^{-bt}$$

und aus Gleichung (10) wird:

$$z = x_A \left(1 - \frac{a-\gamma}{a-b} e^{-bt} + \frac{b-\gamma}{a-b} e^{-at} \right) + y_A (1 - e^{-bt}) + z_A$$

Durch gleichzeitiges Anwenden beider Korrekturen ergeben sich schliesslich die Gleichungen:

$$x = x_A e^{-ct} \quad (11)$$

$$y = x_A \frac{a(1-\gamma)}{c-b} (e^{-bt} - e^{-ct}) + y_A e^{-bt} \quad (12)$$

$$z = x_A \left(\frac{a}{c} - \frac{a(1-\gamma)}{c-b} e^{-bt} + \frac{a}{c} \cdot \frac{b-c\gamma}{c-b} e^{-ct} \right) + y_A (1 - e^{-bt}) + z_A \quad (13)$$

Diese können jetzt mit dem experimentellen Befund verglichen werden. Da x_A , y_A , z_A bekannt sind und für ein bestimmtes t die

zugehörigen x , y und z experimentell ermittelt werden können, so lassen sich die Konstanten a , b , c und γ , unter Zuziehung der individuell bestimmbaren Konstanten i , berechnen.

a ist gleich der Differenz $c - i$ und ergibt sich somit aus diesen Konstanten.

c errechnet sich aus Gleichung (11) zu

$$c = \frac{\ln x_A - \ln x}{t}$$

i wird aus der in den Anodenraum abgewanderten Oxalsäure analog c berechnet.

b und γ lassen sich aus (7a) folgendermassen ermitteln: Gleichung (7a) verwandelt sich für $t = 0$ in:

$$(dz/dt)_{t=0} = a\gamma x_A + b y_A$$

und für $t = n$ in:

$$(dz/dt)_{t=n} = a\gamma x_n + b y_n$$

In diesen Gleichungen sind nur die Grössen b und γ unbekannt, wenn man die zweite Gleichung auf eine Zeit n bezieht, bei der x_n und y_n analytisch festgestellt worden sind. dz/dt , die Steigung der experimentell ermittelten $z(t)$ -Kurve, kann ja in jedem beliebigen Punkt der Kurve, etwa mit Hilfe einer graphischen Methode, ermittelt werden. Da beide Gleichungen voneinander unabhängig sind, lassen sich demzufolge sowohl b als auch γ aus ihnen berechnen.

Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit dem Ergebnis der angeführten Berechnungen befassen.

5. Vergleich zwischen Theorie und Versuch.

Die Prüfung der Gleichungen (11), (12), (13), bzw. ihr Vergleich mit dem experimentellen Befund ergibt eine recht gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und den entsprechenden Versuchswerten. Die Tabellen 7 bis 16 im experimentellen Teil (s. S. 34 ff.) bezeugen dies für eine grössere Zahl von Versuchen. Die Richtigkeit des theoretischen Ansatzes scheint damit erwiesen zu sein. Das allmähliche Abweichen zwischen Theorie und Versuch im Laufe einer Elektrolyse steht nicht im Widerspruch dazu, sondern rührt daher, dass sich die Verhältnisse allmählich ändern, und zwar sowohl in bezug auf die Diffusion als auch auf die Reduktion. In dem Masse wie die Konzentration an reduzierbaren Stoffen im Katholyten abnimmt, wächst die Wasserstoffentwicklung an der Kathode. Dadurch wird aber die ihr anhaftende Diffusionsschicht allmählich immer stärker aufgerührt, was ihre Dicke vermindert (siehe *Nernst & Merriam Z.S.f. Ph. Chem.*, Bd. 53, S. 235, 1905). Andererseits erfährt die Überspannung und damit die reduzierende Kraft der Kathode eine stetige Steigerung, was, zum Teil wenigstens, wiederum auf das Verschwinden der reduzierbaren Körper (Depolarisatoren) zurückzuführen ist. Es

wird dadurch verständlich, wenn die Oxalsäurekonzentration im Laufe eines Versuches allmählich stärker abnimmt, als es unserer Theorie entsprochen hätte. Auch die Abweichungen der Glyoxyl- und Glykolsäurekonzentrationen dürften durch denselben Umstand begründet sein. Was nun die bei der Problemstellung aufgeworfenen Fragen betrifft, so sind sie durch unsere Theorie prinzipiell beantwortet. Mit Hilfe der Experimente lassen sich noch die konkreten Lösungen ermitteln.

Die für die Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure charakteristische Konstante haben wir mit a bezeichnet (s. (5) und S. 10 ff.)¹⁾. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Stromdichte ist in der folgenden Tabelle veranschaulicht.

Tabelle 1.

Abhängigkeit von a (in 10^{-2} Minuten⁻¹) von Temperatur und Stromdichte.

Temperatur	0,2	0,4	0,6	0,8	A/cm ²
7°	1,22				
20°	1,15				
40°	1,08	1,78	2,48	3,01	
60°	1,02	1,65	2,22	2,5	

Wie ersichtlich, nimmt a mit steigender Temperatur ab. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Überspannung an der Kathode ebenfalls mit steigender Temperatur fällt und dass mit geringer Abnahme schon eine grosse Änderung der reduzierenden Kraft der Kathode verbunden ist. Es gilt ja nach *Nernst*:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_H}{c_H}$$

wo C_H den Lösungsdruck bzw. den mathematischen Ausdruck für die reduzierende Kraft bedeutet und $c_H = \text{H-Ionenkonzentration}$. Wenn wir also bei unseren Versuchen bei 20° 0,95 V, bei 40° 0,90 V und bei 60° 0,86 V Überspannung feststellten, so bedeutet dies, dass C_H , also die reduzierende Kraft der Kathode, im Verhältnis von ca. 1000:30:1 abnimmt. Demgegenüber steht nun eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Oxalsäure, die, nach der *van't Hoff'schen* Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, dieses fallende Verhältnis merklich aufrichten, ja sogar in ein steigendes verwandeln könnte. Die nur geringe Abnahme von a wird daher verständlich. Ganz ähnlich verhält es sich mit der Temperaturabhängigkeit von b , das in Tabelle 2 veranschaulicht ist. Hier ist aber der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich grösser als auf den zu a gehörenden Vorgang, so dass b mit steigender Temperatur sogar teilweise zunimmt.

¹⁾ a bezieht sich nur auf den kathodisch verbrauchten Anteil, also $a = c - i$.

Ob auch die Diffusionen der Oxal- bzw. Glyoxylsäure, von denen genau genommen die Grössen a bzw. b auch abhängen, einen wesentlichen Einfluss haben, ist schwer zu entscheiden. Es ist aber anzunehmen, dass dieser Einfluss mit steigender Temperatur in geschwindigkeitserhöhendem Sinn einwirkt. Die Diffusionskoeffizienten wachsen jedenfalls mit der Temperatur deutlich, und die Diffusionsschichtdicke wird wahrscheinlich keine wesentliche Änderung erfahren.

Der Einfluss der Stromdichte ist wie zu erwarten auf a und b derart, dass mit einer Steigerung jener eine Zunahme dieser verbunden ist.

Tabelle 2.

Abhängigkeit von b (in 10^{-2} Minuten $^{-1}$) von Temperatur und Stromdichte.

Temperatur	0.2	0.4	0.6	0.8	A cm 2
7°	0.16				
20°	0.53				
40°	0.8	1.39	1.6	1.76	
60°	0.7	1.03	1.2	1.23	

Nun wenden wir uns der Konstante γ zu. Diese ist bekanntlich der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass die an der Kathode aus Oxalsäure entstehende Glyoxylsäure direkt zu Glykolsäure weiter reduziert wird, bevor sie in den Kathodenraum abzudiffundieren vermag. Es gilt also:

$$\gamma = \frac{\text{Menge an Glyoxylsäure, die pro Sek. unmittelbar weiter reagiert}}{\text{Menge an Glyoxylsäure, die pro Sek. effektiv gebildet wird.}}$$

Versuchen wir, a priori, uns eine Vorstellung über die ungefähre Grösse dieser Wahrscheinlichkeit bzw. ihre Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte zu machen, so stossen wir auf die Schwierigkeit, dass wir es mit Reaktionen zu tun haben, die sich auf der Kathodenoberfläche abspielen und sich deshalb kaum direkt werden bestimmen lassen.

Wohl ist der Nenner des angeführten Ausdruckes für γ , also die Glyoxylsäuremenge, die pro Sek. effektiv gebildet wird, angebar, denn sie ist ja gleich der experimentell direkt feststellbaren Menge an Oxalsäure, die, pro Sek., infolge Reduktion, aus dem Katholyten verschwindet (s. S. 7).

Zur Ermittlung des Zählers wäre es jedoch nötig, einerseits die Geschwindigkeit, mit der Glyoxylsäure an der Kathode zu Glykolsäure reduziert wird, andererseits auch ihre Aufenthaltszeit an diesem Orte zu kennen. Denn es ist klar, dass um so mehr Glyoxylsäure weiterreagieren wird, je schneller erstens der Vorgang an der Kathode abläuft und je länger zweitens die Glyoxylsäure sich dort aufhält.

Diese Unbekannten dürften kaum direkt bestimmbar sein. Dagegen kann man, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, die

Reaktionsgeschwindigkeiten und Konzentrationen der reagierenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Kathode berechnen. Eine solche Berechnung beruht zwar auf der Annahme, dass unsere Vorstellung von der Kinetik der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure richtig ist und dass übersichtliche Diffusionsverhältnisse vorliegen, was erwiesenermassen nicht ganz der Fall ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass die erwachsenden Fehler, im Hinblick darauf, dass es sich hier nur um eine Orientierung handelt, nicht allzu schwer ins Gewicht fallen werden. Wir wären also demnach in der Lage festzustellen, wie sich γ aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der zugrunde liegenden Vorgänge einerseits und den Aufenthaltszeiten bzw. den Grenzkonzentrationen der reagierenden Stoffe an der Kathode andererseits, in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte, konstruktiv zusammensetzt.

Setzen wir, nach der oben erfolgten Definition, γ in Formeln, so erhalten wir:

$$\gamma = \frac{p \cdot y_{0\tau}}{r \cdot x_{0\tau}}$$

wobei p bzw. r = Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion Glyoxylsäure $\rightarrow$ Glykolsäure bzw. Oxalsäure $\rightarrow$ Glyoxylsäure; $x_{0\tau}$ bzw. $y_{0\tau}$ = Konzentration der Oxalsäure bzw. der Glyoxylsäure in unmittelbarer Nähe der Kathode zur Zeit τ .

Unter τ ist diejenige extrapolierte Zeit zu verstehen, zu der die Konzentration der Glyoxylsäure im Kathodenraum $y = 0$ wäre, sofern sich die Reaktionen auch vor der Zeit $t = 0$ im Sinne unseres kinetischen Ansatzes abspielten. τ ist also eine theoretische Zeit, die dadurch gewonnen wird, dass man y in Gleichung (12) einfach gleich Null setzt. Man erhält dann:

$$\tau = \frac{1}{c-b} \left\{ \ln [a(1-\gamma)x_A] - \ln [(c-b)y_A + a(1-\gamma)x_A] \right\}.$$

Um zu beweisen, dass die umstehend angegebene Formel wirklich γ darstellt, brauchen wir nur folgendes zu beachten: Nach den Ausführungen auf Seite 18 ist $p \cdot y_0 = V \cdot dz/dt$ und analog dazu (s. S. 6f.) $-rx_0 = V \cdot dx/dt$. Zur Zeit τ ist aber $y = 0$ und infolgedessen $dz/dt = a\gamma x_\tau$, gemäss Gleichung (7a), und $dx/dt = -ax_\tau$, gemäss Gleichung (5). Der Quotient

$$\frac{p \cdot y_{0\tau}}{r \cdot x_{0\tau}} = \frac{a\gamma x_\tau \cdot V}{a x_\tau \cdot V} = \gamma$$

stellt also in der Tat einen Ausdruck für γ dar, der das Verständnis für diese Konstante wesentlich vertieft. Jetzt ist das charakteristische Verhalten von γ aus Geschwindigkeiten und Konzentrationen zu deuten, wofür die bekannten Anschauungen der chemischen Kinetik zur Anwendung kommen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte von p , $y_{0\tau}$, r , $x_{0\tau}$ und γ , in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte, angeführt. Die Berechnung der einzelnen Grössen erfolgte auf folgende Art:

p : aus $p \cdot y_0 = V \cdot dz/dt$ zur Zeit ϑ (s. S. 17)

$y_{0\tau}$: aus $p \cdot y_{0\tau} = V \cdot a \gamma x_{\tau}$ zur Zeit τ (unter Zuzug des nach dem Voranstehenden errechneten p)

$x_{0\tau}$: aus x_{τ} mit Hilfe des bekannten Verhältnisses x_0/x (s. S. 20)

r : aus $rx_0 = V \cdot ax$

γ : aus Gleichung (7a) (s. S. 12)

Tabelle 3.

Abhängigkeit von γ ($=py_{0\tau}/rx_{0\tau}$) bzw. von p , $y_{0\tau}$, r und $x_{0\tau}$
von Temperatur und Stromdichte

Temp. °C	Stromd. A/cm ²	p 10 ⁻² Min. ⁻¹	$y_{0\tau}$ ¹⁾ Äq 2 L	r 10 ⁻² Min. ⁻¹	$x_{0\tau}$ Äq L	γ %
7 ⁰	0,2	0,06	0,83	1,8	0,28	10
20 ⁰	0,2	0,28	0,67	1,6	0,33	35
40 ⁰	0,2	0,53	0,52	1,1	0,53	48
	0,4	0,76	0,53	1,8	0,52	44
	0,6	0,95	0,54	2,4	0,51	43
	0,8	0,98	0,55	2,9	0,51	37
60 ⁰	0,2	0,54	0,57	1,4	0,40	56
	0,4	0,77	0,64	3,0	0,31	52
	0,6	0,82	0,67	5,3	0,21	49
	0,8	0,84	0,68	6,8	0,18	47

Aus dieser Tabelle ist zunächst zu entnehmen, dass γ mit steigender Temperatur zunimmt, dagegen mit steigender Stromdichte fällt. Dieses charakteristische Verhalten ist nicht ohne weiteres verständlich. Auf Grund unserer Kenntnisse über die Grössen p , $y_{0\tau}$, r , $x_{0\tau}$, aus denen γ ja hervorgeht, können wir hingegen erkennen, dass es, zur Hauptsache wenigstens, eine Folge des Geschwindigkeitsverhältnisses der beteiligten Reaktionen sein dürfte.

Besonders aufschlussreich erscheinen deshalb die Konstanten p und r und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Stromdichte. Da nun r (bzw. p) die Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure (bzw. der Glyoxylsäure) an der Kathode, a (bzw. b) hingegen die Verbrauchsgeschwindigkeit der Oxalsäure (bzw. der Glyoxylsäure) im Kathodenraum charakterisiert, so ist ein Vergleich zwischen r , p einerseits und a , b andererseits naheliegend. Dabei zeigt es sich, dass eine fast vollständige Parallelität zwischen den entsprechenden Konstanten besteht. Eine Diskussion über r und p ist deshalb an dieser Stelle nicht mehr nötig, da das auf Seite 13 und 14 über a und b Gesagte zur Hauptsache auch für jene Konstanten Gültigkeit hat.

¹⁾ Äq/2, weil 1 Äq Oxalsäure + H $\rightarrow$ ½ Äq Glyoxylsäure.

Immerhin darf hier die bereits gemachte Einschränkung nicht unterbleiben, dass die Werte von p , y_{0r} , r , x_{0r} nur ungefähr richtig sind und infolgedessen alles, was darauf begründet ist, höchstens zur Orientierung dienen kann.

Insbesondere wird man aus kleinen Abweichungen noch keine Schlüsse ziehen dürfen. Aus diesem Grunde verzichten wir auch darauf, den im grossen und ganzen wenig ausgeprägten Unterschied der Grenzkonzentrationen x_{0r} und y_{0r} , der bestimmt nicht ohne Einfluss auf die Grösse von γ sein wird, näher zu erörtern.

6. Diffusionsverhältnisse.

Abschliessend möchten wir noch auf eine Berechnungsmöglichkeit hinweisen, die zwar infolge der Unübersichtlichkeit gewisser Vorgänge (Bildung von Polyglykolid usw., s. S. 32) keinen Anspruch auf grössere Genauigkeit erheben kann. Wir denken an die Berechnung der der Kathode anhaftenden Diffusionsschicht bzw. deren Dicke und der darin herrschenden Konzentrationsverhältnisse.

Betrachten wir den Verlauf von y , der Glyoxylsäurekonzentration mit der Zeit, so erkennen wir (s. z. B. S. 34), dass y zuerst zunimmt, dann durch ein Maximum hindurchgeht und schliesslich wieder abnimmt. Dies hat folgende Bedeutung. Im Anfang des Versuchs diffundiert mehr Glyoxylsäure in Richtung Kathode-Kathodenraum als in entgegengesetzter, gegen Ende des Versuches dagegen verhält sich die Sache umgekehrt. Zuerst wächst y mit der Zeit, $dy/dt > 0$, später nimmt y ab, $dy/dt < 0$. Zu einer ganz bestimmten Zeit wird nun $dy/dt = 0$ werden. In diesem Zeitpunkt, der dem Maximum von y zugeordnet ist, diffundiert ebensoviel Glyoxylsäure in der einen wie in der anderen Richtung. Das bedeutet, dass dann die Konzentration der Glyoxylsäure an der Kathodenoberfläche genau gleich der Konzentration der Glyoxylsäure im Rest des Katholyten sein wird. Diese Grösse lässt sich aber aus experimentellen Daten ermitteln.

Aus Gleichung (6a), verbunden mit Gleichung (12), lässt sich zunächst die Zeit $t = \vartheta$ berechnen, bei der y ein Maximum aufweist. Es gilt:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{\vartheta} - a(1-\gamma)x_A e^{-c\vartheta} - b \left\{ x_A \frac{a(1-\gamma)}{c-b} (e^{-b\vartheta} - e^{-c\vartheta}) + y_A e^{-b\vartheta} \right\} = 0$$

Der Index ϑ weist auf die Zeit ϑ des Maximums von y hin.

Daraus ergibt sich:

$$\vartheta = \frac{1}{b-c} \ln \left(\frac{b}{c} + \frac{y_A(c-b)b}{x_A a c(1-\gamma)} \right)$$

Die Konzentration der Glyoxylsäure im Katholyten zur Zeit ϑ , y_{ϑ} , folgt jetzt unmittelbar aus Gleichung (12), und diese können wir nach dem Vorangehenden gleich der Glyoxylsäurekonzentration an der Kathodenoberfläche $y_{0\vartheta}$ setzen.

Andererseits wird man annehmen dürfen, dass die Menge an Glyoxylsäure, welche pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit unter konstanter Stromdichte und konstanter H-Ionenkonzentration zu Glykolsäure reduziert wird, nur von der Glyoxylsäurekonzentration an der Kathodenoberfläche y_0 abhängt, gleichgültig, ob diese durch Reduktion von Oxalsäure oder durch Hinzudiffundieren von Glyoxylsäure aus dem Kathodenraum entstanden war. Auf Grund dieser Annahme erhalten wir somit einen neuen Ausdruck für die Bildungsgeschwindigkeit der Glykolsäure.

$$V \cdot dz/dt = p \cdot y_0$$

Da für die Zeit θ sowohl dz/dt als auch y_0 bekannt sind, so ist auch p bestimmbar.

Mit Hilfe von p und des überall bekannten Quotienten dz/dt können wir jetzt umgekehrt y_0 für eine beliebige Zeit t_n berechnen. Da für dieselbe Zeit t_n auch y bekannt ist, so sind wir somit in der Lage, den Konzentrationsunterschied der Glyoxylsäure zwischen dem Kathodenrauminneren und der Kathodenoberfläche $y - y_0$ jederzeit anzugeben. Unter der Annahme konstanter Diffusionsverhältnisse, was zwar bei unseren Versuchen höchstens angenähert der Fall ist, ist nun diese Differenz allein massgebend für die Geschwindigkeit, mit der die Glyoxylsäure aus dem Kathodenraum gegen die Kathode hindiffundiert, oder umgekehrt. Nach dem Fick'schen Gesetz gilt

$$\frac{dq}{dt} = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{ds} \quad (\text{Bezeichnungen s. S. 6})$$

also für den Fall der Glyoxylsäure:

$$\frac{dq_y}{dt} = \frac{dy}{dt} \cdot V = -D_y F \cdot \frac{dy}{ds} \simeq -D_y F \cdot \frac{y - y_0}{s}$$

wo, entsprechend den Bezeichnungen auf Seite 6f., V = Volumen des Katholyten, D_y = Diffusionskoeffizient der Glyoxylsäure, F = Diffusionsquerschnitt bzw. Kathodenoberfläche und s = Dicke der Diffusionsschicht ist.

Wird nun in diese Formel der durch Diffusionsversuche ermittelte Diffusionskoeffizient der Glyoxylsäure D_y eingesetzt, so lässt sich s , die Dicke der Diffusionsschicht, berechnen. Da unsere Rechnung ohnehin nur angenähert richtige Werte liefern kann, haben wir das unbekannte D_y nicht experimentell festgestellt, sondern seinen Wert aus bekannten Diffusionskoeffizienten ähnlicher Moleküle einfach abgeschätzt¹⁾. Bei den verschiedenen Temperaturen haben wir dabei die folgenden Grössen eingesetzt:

1) für Oxalsäure	0,75 n bei 12°	$D_x = 0,77 \text{ cm}^2/\text{Tag}$
für Essigsäure	1,0 n bei 12°	$D = 0,74 \text{ cm}^2/\text{Tag}$
für Acethylalkohol	0,25 m bei 11°	$D = 0,69 \text{ cm}^2/\text{Tag}$

Berechnung für beliebige Temperatur nach: $D = \text{prop. abs. Temp.}/\text{Viskosität}$.

D _y	0,6	1,0	1,7	2,5	cm ² /Tag
Temperatur . .	7°	20°	40°	60°	°C

womit sich die s-Werte der folgenden Tabelle ergaben.

Tabelle 4.

Diffusionsschichtdicke s (in 10⁻³ cm) in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte.

Temperatur	0,2	0,4	0,6	0,8	A/cm ²
7°	1,5				
20°	2,7				
40°	4,1	2,2	1,5	1,4	
60°	7,2	4,8	4,0	3,5	

Wie ersichtlich, nimmt die Schichtdicke s mit steigender Temperatur zu. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Nun dürfen wir nicht vergessen, dass wir zu ihrer Berechnung übersichtliche Verhältnisse vorausgesetzt haben, was jedoch den Tatsachen nicht ganz entspricht. Wie wir später (s. S. 31ff.) zeigen werden, entstehen ausser Glyoxyl- und Glykolsäure auf der Kathode noch Polyglykolide. Diese Körper lösen sich aber zum Teil kolloiddispers im Elektrolyten auf, was dessen Viskosität erhöhen dürfte. Wenn nun mit steigender Temperatur die Polyglykolidmenge wächst, so hätte das zur Folge, dass die Diffusion der Glyoxylsäure, und damit D_y, in Wirklichkeit nicht die von uns angenommene Temperaturabhängigkeit aufweist. In diesem Fall ist nun selbstverständlich die gefundene Temperaturabhängigkeit von s nur die Folge unseres unvollständigen Ansatzes.

Dasselbe gilt im Prinzip auch in bezug auf die Stromdichteabhängigkeit von s, denn es ist ganz gut möglich, dass die Polyglykolidmenge auch von der Stromdichte abhängt. Immerhin dürfte hier die mit der Stromdichte stark zunehmende Wasserstoffentwicklung effektiv die Schichtdicke im gefundenen Sinn beeinflussen.

Mit Hilfe der gefundenen Schichtdicken bzw. mit Gleichung (14) können wir jetzt noch die Konzentration x₀ der Oxalsäure in unmittelbarer Nähe der Kathode berechnen. Zunächst gilt, analog zur Glyoxylsäure (s. Gleichung (14)):

$$\frac{dq_x}{dt} = \frac{a}{c} \frac{dx}{dt} V = -D_x F \cdot \frac{x - x_0}{s}$$

wobei der Quotient a/c vor dx/dt, weil nur der Anteil Ax statt ex von

dx/dt zur Kathode gelangt (s. S. 10), woraus sich mit Gleichung (14) ergibt:

$$x - x_0 = (y - y_0) \frac{\frac{a}{c} \cdot \frac{dx}{dt}}{\frac{dy}{dt}} \cdot \frac{D_y}{D_x}$$

In diesem Ausdruck kommen sowohl im Zähler wie im Nenner Diffusionskoeffizienten vor. Es ist aber in diesem Fall anzunehmen, dass der Einfluss der Viskosität nicht zur Geltung kommen wird, da D_x und D_y ja in gleichem Masse viskositätsabhängig sind. Es wird also die Differenz $x - x_0$ bzw. das daraus zu gewinnende x_0 den tatsächlichen Werten schon näher kommen als s. Trotzdem ist aber auch x_0 nur angenähert richtig, da noch andere Bedingungen unseres Ansatzes, die sich auch hier nicht herausheben, nur unvollständig erfüllt sind.

In der folgenden Tabelle sind die mit 100 erweiterten Verhältniszahlen x_0/x , also das prozentuale Verhältnis der Oxalsäurekonzentration an der Kathodenoberfläche relativ zu derjenigen im Katholyten, angeführt. Dieses Verhältnis ist besonders charakteristisch, da es im Laufe einer Elektrolyse konstant bleibt, was aus Gleichung (4) und (5) wie folgt hervorgeht:

$$\frac{dq_x}{dt} = -rx_0 = V \frac{dx}{dt} = -\frac{d \cdot r}{d+r} x \quad \text{woraus} \quad \frac{x_0}{x} = \frac{d}{d+r}$$

Eine gesetzmässige Temperatur- oder Stromdichteabhängigkeit von x_0/x ist aus der Tabelle nicht zu entnehmen, es sei denn ein deutliches Abnehmen von x_0/x mit steigender Stromdichte bei 60°. Da jedoch ein ähnliches Verhalten bei 40° nicht zu konstatieren ist und entsprechende Werte bei 7° und 20° fehlen, kann aus diesem Umstand allein kein Schluss gezogen werden.

Tabelle 5.

Konzentration der Oxalsäure an der Kathodenoberfläche
(in % der Oxalsäurekonzentration im Kathodenraum) in Abhängigkeit
von Temperatur und Stromdichte.

Temperatur	0,2	0,4	0,6	0,8	A cm ²
7°	25				
20°	23				
40°	36	38	36	36	
60°	25	22	13	13	

Zusammenfassend kann über die Diffusionsverhältnisse folgendes gesagt werden:

1. Die der Kathode anhaftende Diffusionsschicht hat eine Dicke von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ cm.
2. Die Konzentration der Oxalsäure ist in unmittelbarer Nähe der Kathode ungefähr drei- bis fünfmal kleiner als im Kathodenraum.

B. Experimenteller Teil

I. Apparatur und Arbeitsweise

Da es sich bei der vorliegenden Arbeit darum handelte, ähnliche Versuche miteinander zu vergleichen, so musste in erster Linie dafür gesorgt werden, dass einmal vorausgesetzte Bedingungen, wie konstante Temperatur, konstante Stromdichte, konstante H-Ionenkonzentration, während der ganzen Dauer einer Elektrolyse möglichst unverändert gehalten werden konnten. Unter diesem Hinblick entstand die nachfolgend beschriebene Versuchsanordnung.

Das Einhalten konstanter Temperatur und konstanter Stromdichte bietet keinerlei Schwierigkeiten. Die Temperatur des Katholyten wird durch indirektes Temperieren mittelst Kühlschlange und regulierter Umlaufflüssigkeit auf die gewünschte Höhe gebracht und gehalten.

Der Strom bzw. die Stromdichte wird durch sorgfältiges Einregulieren eines in den Stromkreis geschalteten Regulierwiderstandes unverändert gehalten.

Was die dritte Bedingung, das Konstanthalten der H-Ionenkonzentration, betrifft, so mussten wir uns mit dem Konstanthalten der Leitfähigkeit des Katholyten begnügen. Dies hat seinen Grund darin, dass eine kontinuierliche Kontrolle der H-Ionenkonzentration, mithin ein ununterbrochenes Messen des pH im Kathodenraum selbst, bei laufender Elektrolyse, sich nicht durchführen liess. Durch unkontrollierbare Schwankungen wird nämlich die p_H -Messung ausserordentlich stark beeinflusst, wodurch sie als Kontrolle unbrauchbar wird. Im Gegensatz hiezu lässt sich die Leitfähigkeit stetig und ohne überlagerte Schwankungen einwandfrei feststellen. Die Ursache für dieses verschiedenartige Verhalten mag darin beruhen, dass bei der p_H -Messung nur kleine Potentialdifferenzen zur Anwendung kommen können, wogegen wir zu unseren Leitfähigkeitsmessungen Wechselspannungen von mehreren Hundert Volt verwendeten. Im ersteren Fall beeinflussen dann natürlich minime, durch die Elektrolyse verursachte Schwankungen im Feldverlauf viel eher die Messung als im zweiten. Dass nun Messung und Konstanthalten der Leitfähigkeit statt der H-Ionenkonzentration vorgenommen wurde, scheint zunächst bedenklich. Nun ist aber die Leitfähigkeit in unserem Fall annähernd proportional der H-Ionenkonzentration. Da (allerdings nur unter Vernachlässigung der Aktivitäten) die Leitfähigkeit gleich ist der Summe der Produkte von Anionen bzw. Kationenbeweglichkeit und Ionenkonzentration, so folgt, dass unter der Bedingung konstanter Ionenbeweglichkeiten die Leitfähigkeit proportional der Ionenkonzentration wird. In unseren Versuchen ist, wie wir mittelst Leitfähigkeitsmessungen festgestellt haben, ausser der Schwefelsäure

praktisch nur Oxalsäure dissoziiert. Da aber die Ionenbeweglichkeiten von Sulfat- und Oxalation annähernd gleich gross sind ($b \cdot 10^6$ 41 bzw. 39 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sek}$ bzw. 73 für $1/2 \text{SO}_4^{''}$ bzw. $1/2 \text{C}_2\text{O}_4^{''}$), so folgt, dass in der Tat obige Bedingung ziemlich gut erfüllt ist und mithin mit dem Konstanthalten der Leitfähigkeit auch die H-Ionenkonzentration praktisch unverändert gehalten wird.

Die Bestimmung des Katholytwiderstandes geschah in der üblichen Weise mit Wechselstrom und der Wheatstoneschen Brückenkombination. Jedoch wurde als Nullinstrument an Stelle des meist verwendeten Telefons ein sogenanntes Röhrenvoltmeter geschaltet. Als weitere Abweichung von der gewohnten Praxis ist zu erwähnen, dass wir als Vergleichswiderstand einen, der eigentlichen Prü fzelle völlig analogen, elektrolytischen Widerstand verwendeten. Das genaue Schema der Kombination zeigt Figur 1. A - B sei die Wheatstonesche Brücke mit dem Gleitkontakt C. Zwischen C und D wird die Wechselstromquelle, ein Röhrensummer, angeschlossen. Die Prü fzelle V wird zwischen A und D und die Vergleichszelle W zwischen B und D gelegt. Erstere besteht einfach aus zwei plattinierten Platinblechchen mit festem Abstand, die in den elektrischen Trog E bzw. in seinen Katholyten völlig untertauchen. Die Vergleichszelle ist ganz analog gebaut, hingegen tauchen hier die Platinblechchen in ein besonderes Gläschen, das, um die gleiche Temperatur einzuhalten wie V, vom Katholyten umspült wird. Das Gläschen selbst wird mit dem zu Beginn des Versuches anwesenden, noch unveränderten Katholyten gefüllt. Eine geringfügige Veränderung des Elektrolyten in der Vergleichszelle durch den Wechselstrom infolge der Irreversibilität gewisser Vorgänge kommt nicht in Betracht, da die verwendeten Strommengen hier äusserst gering sind.

Die möglichen Potentialdifferenzen zwischen A und B wurden, wie gesagt, einem Röhrenvoltmeter übertragen und zwar über einen Transformator T im Übersetzungsverhältnis 1:20. Die Schaltung des ersteren geht aus dem Schema eindeutig hervor, und es liegt nicht im Rahmen dieser Ausführung, seine Arbeitsweise näher zu erörtern. Erwähnt sei nur, dass die ganze Apparatur aus hochisolierendem Material aufgebaut war, dass selbständige, nur für den Röhrenverstärker verwendete Batterien benützt wurden, und dass als Galvanometer G ein Instrument mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Amp. diente. Als Röhren waren eine Telefunken RE 074 und eine RE 134 eingeschaltet.

Dank dieser Apparatur liess sich die Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten am Galvanometerausschlag ohne weiteres verfolgen. Da nun bei allen unseren Versuchen die Leitfähigkeit mit der Zeit abnahm (infolge Abwanderung von SO_4 -Ionen nach dem Anodenraum und Reduktion von Oxalsäure), konnte einfach durch ständiges tropfenweises Zusetzen von konzentrierter Schwefelsäure die Leitfähigkeit konstant gehalten werden.

Damit waren wir in der Lage, die vorausgesetzten Bedingungen (Versuchskonstanten) ziemlich genau einzuhalten. Es war aber noch für Kontrollmöglichkeit der Versuchsvariablen bzw. Ergebnisse zu sorgen. Darunter sind zu erwähnen:

1. Menge und Zusammensetzung der an der Kathode entwickelten Gase.
2. Zusammensetzung bzw. CO_2 -Gehalt der Anodengase.
3. Kathodenpotential bzw. Überspannung.
4. Zusammensetzung des Katholyten während der ganzen Dauer eines Versuches.

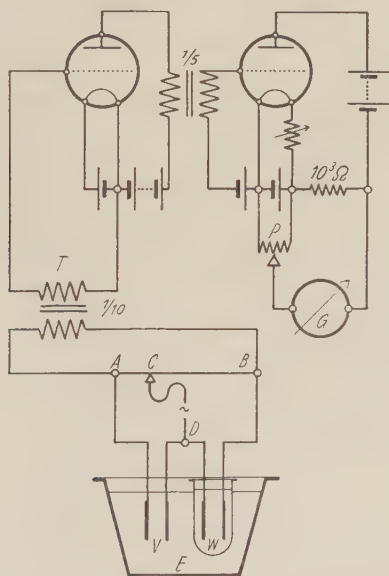


Fig. 1.

1 und 2 bedingen gasdicht abgeschlossene und getrennte Elektrodenräume. 3 erfordert eine geeignete Bezugselektrode nebst zugehöriger Messapparatur. 4 kann durch periodisches Probeentnehmen und Analysieren festgestellt werden.

Bevor wir nun auf diese einzelnen Punkte näher eingehen, wollen wir die Beschreibung der eigentlichen Versuchsanordnung, des elektrolytischen Troges, vornehmen. Als Gefäß diente ein $\frac{1}{2}$ litriges, sog. Weckglas. Dies sind Einmachgläser in leicht konischer Form, deren obere Ränder zum Verschliessen mit einem Passdeckel und Gummiring plangeschliffen sind. An Stelle des üblichen Deckels wurde eine starke, runde Spiegelglasplatte verwendet. Diese erhielt zwölf Bohrungen zum Einsetzen der erforderlichen Apparateile. In Figur 2 ist der Trog ABCD schematisch dargestellt. Die Anordnung sämtlicher Zubehöre in einer Ebene auf der Figur ist natürlich nur der Übersichtlichkeit halber so gezeichnet.

Es bedeuten:

1 Zapfen zum Füllen und Entleeren des Troges und zum Probe-entnehmen.

2 Die auf Seite 22 erwähnte Prüfzelle V zum Messen der Leit-fähigkeit des Katholyten.

3 Die dazugehörige Vergleichszelle W.

4 Thermometer.

5 Bezugsselektrode zum Messen der Kathodenüberspannung, an-geschmolzen an Nr. 6.

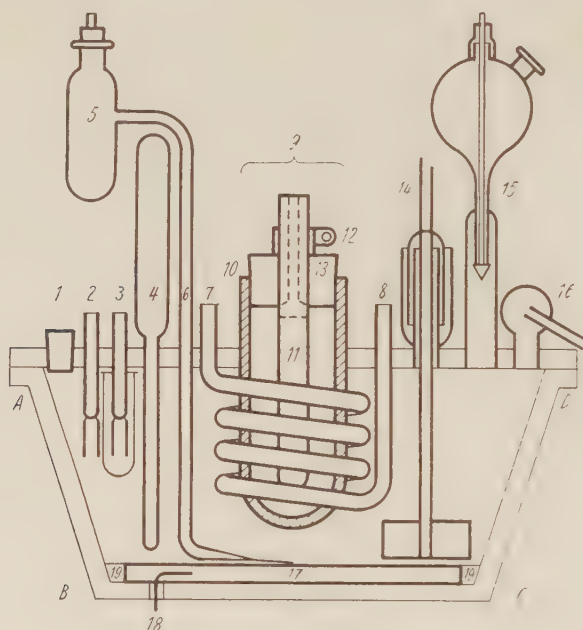


Fig. 2.

6 Sonde zu Nr. 5. In eine äusserst feine Kapillare endigend.

7 Anfang der Glasspirale zum Temperieren des Katholyten.

8 Ende zu Nr. 7.

9 Anodenraum, getrennt vom Kathodenraum durch Nr. 10.

10 Kleine Tonfilterkerze als Diaphragma.

11 Anode, bestehend aus einem runden Bleikern, der im oberen Teil hohl und so durchbohrt war, dass die Anodengase durch seine Höhlung, wie durch ein Rohr, nach aussen geleitet wurden.

12 Heiss aufgezogener Kontakttring aus Messing.

13 Gummipfropfen zum gasdichten Verschliessen des Anoden-raumes.

14 Rührer mit Quecksilberverschluss.

15 Apparat zum tropfenweisen Zusetzen der Säure.

16 Gasentbindungsrohr für den Kathodenraum.

17 Kathode, bestehend aus einer runden, gegossenen Bleischeibe von 8 cm Durchmesser.

18 Stromzuführung zu Nr. 17, bestehend aus einem Messingdraht, der ein Stück weit in die Bleikathode eingeschmolzen ist.

19 Kittfugen, die die Kathode mit dem Gefäß fest verbinden und die Ränder der Bleiplatte bedecken.

Die meisten Apparatenteile waren mittelst Glycerin-Bleiglätte-Kitt auf der Glasplatte fest und gasdicht aufmontiert. Nur die Teile, die eine besondere Wartung verlangten, wie die Zellen 2 und 3 und das Diaphragma 10, waren mit Gummipropfen oder Ring aufgeklemmt. Deckel und Trog wurden durch Metallflanschen und Schrauben zusammengehalten und durch einen dazwischengelegten Gummi-reifen gasdicht gemacht.

Wie aus dem Geschilderten hervorgeht, können die Kathodengase nur durch das Entbindungsrohr 16 entweichen. Dadurch waren wir in der Lage, jene zu sammeln und sowohl qualitativ wie quantitativ zu untersuchen.

Zur Prüfung der Anodengase auf CO_2 wurde das rohrartige Ende der Anode mittelst eines Schlauches mit einem Absorptionsgefäß verbunden. In diesem befand sich eine genau titrierte Menge Barytwasser, dessen Überschuss, nach Absorption des CO_2 , mit 1/10-n. HCl zurücktitriert wurde. Um ein Mitschleppen von Schwefelsäure durch die Anodengase zu verhindern, wurde der Verbindungsschlauch nicht zu kurz gehalten und zudem noch mit Glaswolle ausgestopft.

Als Bezugsselektrode zum Messen der Kathodenüberspannung verwendeten wir eine Elektrode zweiter Art und folgender Zusammensetzung:

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ in 1/1-n. $\text{H}_2\text{SO}_4 = +0,685$ Volt bei 18° gegenüber

$E_{\text{H}} = 0$ ($E_{\text{H}} = 0$ bedeutet das theoretische Nullpotential (Wasserstoffpotential)).

Der Temperaturkoeffizient wurde aus der Kombination $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/n/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg}$ experimentell und zu 0,0003 Volt/Grad bestimmt. Um nun den Potentialsprung an der Kathode während der ganzen Dauer der Elektrolyse verfolgen zu können, musste die sog. direkte Methode, ohne Unterbrechung des Elektrolysenstromes, gewählt werden, da jede Unterbrechung von wesentlichem Einfluss auf den weiteren Verlauf einer Elektrolyse sein konnte. Diese Methode besteht darin, dass einfach der Potentialsprung zwischen der Bezugsselektrode und der unter Strom stehenden Kathode mit Hilfe der *Poggendorff'schen* Kompensationsschaltung gemessen wird. Die Verbindung zwischen der Bezugsselektrode und der Kathode bzw. der ihr adherierenden Doppelschicht geschah, unter möglichster Ausschaltung des Elektrolyten, mittelst einer Spezialsonde. Diese Sonde bestand aus einem gewöhnlichen Rohr aus Jenaer Geräteglas, dessen Ende jedoch in eine äusserst feine Kapillare ausgezogen war. Dank den elastischen Eigenschaften dieser Kapillare konnte ihr offenes Ende

mit Leichtigkeit in grösstmögliche Nähe der Kathodenoberfläche gebracht werden. Auf diese Weise wurde das schwer ermittelbare Konzentrationsgefälle in der Nähe der Kathode ziemlich weitgehend ausgeschaltet. Als Messdraht in der *Poggendorff'schen* Anordnung diente ein sehr genauer Widerstandskasten der Land- und Seekabelwerke, als Nullinstrument ein Galvanometer nach Moll, dessen Empfindlichkeit 10^{-8} Amp. betrug. Das zum Vergleichen und Einstellen des Spannungsgefälles im Messdraht verwendete Normalelement war ein sog. Weston-element, das unter peinlichster Beachtung sämtlicher Herstellungsvorschriften von uns selbst angefertigt worden war.

Als Elektrodenmaterial, und zwar sowohl für Kathode als auch für Anode, benutzten wir, wie schon erwähnt, gegossenes Blei. Es gelangte jedoch eine besonders reine Sorte Elektrolytblei (von *Kahlbaum*) zur Anwendung. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, mussten die Kathoden vor jedem Versuch einer besonderen Behandlung, dem sog. Präparieren, unterworfen werden. Diese von *Tafel* vorgeschlagene Behandlung beruht in folgendem:

Zunächst werden die Bleielektroden auf ihrer ganzen Oberfläche leicht, aber durchgehend mit feinem Sand und Wasser geschliffen. Daraufhin wird in 20prozentiger Schwefelsäure bei einer Stromdichte von $0,02 \text{ A cm}^2$ eine halbe Stunde lang elektrolytisch oxydiert. Man wäscht einige Minuten erst mit kaltem, dann mit siedendem Wasser und spült schliesslich mit siedendem Alkohol. Mit so vorbehandelten Elektroden erhielten wir stets gut reproduzierbare Resultate.

Auch die verwendeten Diaphragmen mussten erst sorgfältig gereinigt werden. Zu diesem Zweck wurden sie zuerst eine Woche lang in 2-n NaOH gelegt, dann gründlich durch Schwenken und Durchsaugen von viel destilliertem Wasser gespült, hierauf eine weitere Woche in 2-n HCl gelegt, wiederum lange und gründlich gespült, einige Stunden ausgekocht und schliesslich bei 110° scharf getrocknet.

Zur Entnahme von Proben während der Elektrolysen wurde durch die dazu bestimmte Öffnung (Fig. 2, Nr. 1) ein genaues Mass herauspipettiert. Die dazu bestimmte Pipette musste natürlich auf die Temperatur des Katholyten geeicht sein. Sie wurde ausserdem vorgewärmt und die Probeentnahme möglichst rasch vorgenommen, so dass Fehler infolge Abkühlung praktisch ausgeschlossen waren. In der Regel wurden sechs Proben im Laufe eines Versuches entnommen und alle quantitativ auf Schwefelsäure, Oxalsäure und gebildete Oxy-säuren untersucht.

Damit wäre die Beschreibung von Apparatur und Arbeitsweise beendet. Wir wollen sie nochmals kurz zusammenfassen:

Zur elektrolytischen Reduktion der Oxalsäure wird ein durch Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum zweigeteilter elektrolytischer Trog verwendet. Die Elektroden bestehen aus reinstem Blei, wobei die Kathode noch besonders präpariert ist. Der Anolyt wird aus

verdünnter Schwefelsäure, der Katholyt aus einer wässrigen Lösung von Schwefel- und Oxalsäure gebildet. Dieser wird durch kräftiges Rühren in ständiger Bewegung gehalten. Die einzelnen Versuche werden unter konstanter Stromdichte und bei konstanter Temperatur vorgenommen. Der Katholyt soll während eines Versuches seine H-Ionenkonzentration nicht wesentlich ändern. Zu diesem Zweck wird seine Leitfähigkeit dauernd kontrolliert und durch Zusetzen von konzentrierter Schwefelsäure konstant gehalten. Bei allen Versuchen werden die Anodengase auf ihren Gehalt an CO_2 untersucht. Nur bei einigen grundlegenden Versuchen dagegen wurden sowohl Anoden- wie Kathodengase qualitativ und quantitativ analysiert. Eine *Poggendorff'sche* Kompensationsschaltung mit Bezugselektrode gestattet das Ermitteln des Kathodenpotentials bzw. der Überspannung, und schliesslich wird die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten mittelst Proben periodisch qualitativ und quantitativ untersucht.

Mit dieser Apparatur wurden die nachfolgend aufgezeichneten Versuchsergebnisse ermittelt.

II. Versuchsergebnisse

1. Elektrodengase.

a) Kathodengase.

Wie bereits erwähnt, wurde in einigen typischen Fällen die gesamte an der Kathode entwickelte Gasmenge in einem Gasometer aufgefangen und hernach quantitativ und qualitativ untersucht. Dabei zeigte es sich, dass in allen Fällen der grösste Anteil aus Wasserstoff bestand. Da der übrige Anteil nirgends 2% der gesamten Gasmenge überstieg, wurde er, als für die vorliegende Untersuchung unwesentlich, nicht weiter analysiert.

Die Untersuchung selbst wurde nach bekannten Methoden:

Absorption von flüchtigen organischen Verbindungen mittelst rauchender Schwefelsäure,

Festhalten von CO mittelst ammoniakalischem Kupferchlorür und schliesslich

Bestimmung des Wasserstoffes durch Verbrennen bestimmt.

Ausser der Zusammensetzung wurde noch der zeitliche Verlauf der Kathodengasentwicklung verfolgt. Zu diesem Zweck wurde das aus dem Entbindungsrohr 16 (Fig. 2) entweichende Gas in einer Bürette aufgefangen und das in einer festgesetzten Zeit entwickelte Volumen bestimmt. Solche Messungen wurden in regelmässigen Zeitintervallen während der ganzen Dauer eines Versuches vorgenommen und dadurch der Verlauf der Gasentwicklung gewonnen.

Da das Kathodengas praktisch nur aus Wasserstoff besteht und einer bestimmten Wasserstoffmasse eine genau bestimmte Strommenge entspricht, so können wir aus der erhaltenen Gas-Zeit-Kurve

ohne weiteres die entsprechende Strom-Zeit-Kurve ableiten. Diese charakterisiert den unausgenützten Stromanteil (Stromverlust). Aus diesem Anteil und der effektiv durch die elektrolytische Zelle hindurchgegangenen Strommenge (Elektrolysenstrom) errechnet sich durch einfache Differenzenbildung der elektrochemisch wirksame Anteil (Nutzstrom). Wegen der Konstanz des Elektrolysenstromes sind wir nun in der Lage, auch den Verlauf der Nutzstrom-Zeit-Kurve zu bestimmen.

Ein einzelner Kurvenpunkt wird folgendermassen berechnet:

In der Zeit t (sek) seien a (g) H_2 entwickelt worden. Der Stromverlust¹⁾ I_v beträgt somit

$$I_v = a \cdot F \text{ Clb.} \quad (F = \text{Faraday})$$

Die Elektrolysenstrommenge I folgt aus Stromdichte D , Kathodenoberfläche O und Zeit t

$$I = D \cdot O \cdot t \text{ Clb.}$$

und hieraus die Nutzstrommenge I_n

$$I_n = I - I_v \text{ Clb.}$$

Der solchermassen gewonnene Stromnutzeffekt lässt sich noch auf eine andere Weise ermitteln.

Aus der periodischen Analyse des Katholyten folgt der Konzentrationsverlauf der entstehenden Glyoxyl- und Glykolsäure. Unter Zugrundelegen der Vorgänge



und mit Hilfe der gewonnenen Konzentrationswerte kann die für jede Zeitdauer aufgebraachte Strommenge berechnet werden.

Beide Berechnungen des Nutzeffektes führen zu gut übereinstimmenden Werten.

Eine solche Übereinstimmung ist nur dann möglich, wenn Glyoxyl- und Glykolsäure praktisch die einzigen Endprodukte der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure darstellen. Ausserdem dürfen, im Gegensatz zu Oxalsäure, keine nennenswerte Mengen dieser Säuren in den Anodenraum überführt worden sein. Dass die erste Bedingung erfüllt ist, werden wir noch auf andere Weise beweisen (s.S. 32ff.). Das Zutreffen der zweiten Bedingung ist durch die sehr kleine Dissoziation der Oxy Säuren zu erklären.

b) Anodengase.

Im Anodengas wurde ausser Sauerstoff nur CO_2 vorgefunden. Nach Entfernen der letzteren durch Kalilauge verbleibt ein Gas (Sauerstoff), das durch alkalische Pyrogallollösung restlos absorbiert wird. Die quantitative Untersuchung beschränkte sich deshalb auf die

¹⁾ Das heisst, die in der Zeit t nutzlos verbrauchte Strommenge.

bereits erwähnte (s. S. 25) Bestimmung des CO_2 . Diese Bestimmung ist für die Auswertung der eigentlichen Versuchsergebnisse (Katholyt-zusammensetzung) wichtig, da sie die einfachste Methode zur Ermittlung der in den Anodenraum abgewanderten Oxalsäure darstellt. Es wurde nämlich festgestellt, dass unter den von uns angewandten Bedingungen im Anolyten nie nachweisbare Mengen Oxalsäure vorkommen. Alle hierher gelangenden Oxalationen werden offenbar sogleich quantitativ zu CO_2 oxydiert.

Der zeitliche Verlauf der CO_2 -Entwicklung an der Anode entspricht einer monomolekularen Reaktion. Es ist nämlich die Menge der pro Sekunde entwickelten Kohlensäure in jedem Augenblick proportional der noch vorherrschenden Oxalsäurekonzentration im Kathodenraum.

Dieses Verhalten wäre dann leicht zu deuten, wenn das Abwandern der Oxalsäure lediglich eine Folge ihres Diffusionsbestrebens wäre. Das ist aber unzutreffend, denn die Diffusion durch das von uns verwendete Diaphragma ist so gering, dass sie praktisch kaum in Erscheinung tritt (weniger als 0,1 % pro Stunde bei 40° , wenn einerseits die Konzentration $C = 1$, andererseits $C = 0$ herrscht). Die Abwanderung muss also eine Folge des Stromtransportes sein. In diesem Fall ist aber der monomolekulare Verlauf nur dann möglich, wenn der Dissoziationsgrad der Oxalsäure auch bei Änderung ihrer Konzentration praktisch unverändert bleibt. Diese Bedingung ist nun, wie wir mittelst Leitfähigkeitsmessungen festgestellt haben, tatsächlich ziemlich gut erfüllt.

2. Dissoziation der Oxalsäure.

Die Dissoziation der Oxalsäure von beliebiger Konzentration lässt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes unter Zuzug der Aktivitätskoeffizienten berechnen.

$$(c_{\text{H}} \cdot f_{\text{a}}^+) \cdot (c_{\text{Ox}'} \cdot f_{\text{a}}^-) = c_{\text{Ox}} \cdot k^1)$$

(c_{H} bzw. $c_{\text{Ox}'}$ = H-Ionen-, bzw. $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ -Ionen-Konzentration; f_{a}^+ , bzw. f_{a}^- = Aktivitätskoeffizient des Kations, bzw. des Anions; c_{Ox} = Konzentration der Oxalsäure; k = Konstante.)

Wird, wie dies bei unseren Versuchen annähernd der Fall ist, die H-Ionenkonzentration konstant gehalten, so kann angenommen werden, dass die Aktivitätskoeffizienten praktisch unverändert bleiben. Dann wird aber die Oxalationenkonzentration proportional zur Konzentration der Oxalsäure zu erwarten sein.

$$c_{\text{Ox}'} = c_{\text{Ox}} \cdot \frac{k}{c_{\text{H}} \cdot f_{\text{a}}^+ \cdot f_{\text{a}}^-} = c_{\text{Ox}} \cdot K$$

¹⁾ Hier ist die Dissoziation nur eines Carboxyls berücksichtigt, da die Versuche in stark saurer Lösung erfolgten.

Um dies zu prüfen und da bei unseren Elektrolysen nicht eigentlich die H-Ionenkonzentration, sondern die Leitfähigkeit des Katholyten konstant gehalten wurde, verfahren wir folgendermassen:

Zuerst wurde die Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung, die sowohl in bezug auf Schwefelsäure als auch auf Oxalsäure normal war, gemessen. Sodann variierten wir die Oxalsäurekonzentration innerhalb der Grenzen 0,2–1,0 n, jedoch unter gleichzeitiger Änderung der Schwefelsäurekonzentration derart, dass jeweils dieselbe Leitfähigkeit resultierte wie im ersten Versuch. Unter der Annahme konstanter Aktivitäten entspricht nun der durch die Abnahme der Oxalsäure bedingte Zuwachs der Schwefelsäure gerade dem dissoziierten Anteil der abgezogenen Oxalsäure. Der Quotient aus Schwefelsäure- zu Oxalsäureabnahme bildet somit ein relatives Mass für die Dissoziation der Oxalsäure in dem betrachteten Intervall. Die angestellten Versuche haben nun, wie folgende Tabelle zeigt, ergeben, dass effektiv mit einem ziemlich gleichbleibenden Dissoziationsgrad der Oxalsäure gerechnet werden kann.

Tabelle 6.

Relative Dissoziationsgrade ($d' = f_{II} \cdot \alpha$) von Oxalsäure (Ox) in wässriger Schwefelsäure (SS).

Temp.	Konzentration		Leitfähigkeit α	Dissoziationsgrad	
	SS n	Ox n		$\alpha' = \frac{\Delta SS}{\Delta Ox}$	α' (Mittel)
0°	1,0	0,6	0,157		0,093
	1,020	0,4		0,10	
	1,039	0,2		0,098	
	1,056			0,085	
20°	1,0	1,0	0,220		0,094
	1,019	0,8		0,095	
	1,041	0,6		0,11	
	1,060	0,4		0,095	
	1,079	0,2		0,095	
	1,094	0		0,075	
40°	1,0	1,0	0,272		0,11
	1,022	0,8		0,11	
	1,046	0,6		0,12	
	1,071	0,4		0,125	
	1,092	0,2		0,105	
	1,111	0		0,095	
60°	1,0	1,0	0,306		0,092
	1,019	0,8		0,095	
	1,040	0,6		0,105	
	1,058	0,4		0,09	
	1,075	0,2		0,085	
	1,092	0		0,085	

3. Kathodenpotential.

Wie im theoretischen Teil dargelegt wird, spielen Diffusionen durch die der Kathode adhärierende Flüssigkeitshaut (Diffusionschicht) eine wesentliche Rolle. Um diese nicht zu stören, sahen wir von der sog. Kommutatormethode zur Bestimmung des Kathodenpotentials ab. Die von uns benützte direkte Methode liefert nun leider nicht die tatsächlichen Potentialsprünge Elektrode – Elektrolyt. Dies kommt daher, dass selbst bei Benützung einer Sonde (s. S. 25) ein zusätzlicher Spannungsabfall, herrührend vom *Ohm'schen* Widerstand der erwähnten Diffusionsschicht, nie ganz ausgeschaltet werden kann. Da aber die Verhältnisse dieser Schicht völlig unbekannt sind, können unsere Werte der Kathodenpotentiale nur qualitativ ausgewertet werden.

Unsere Versuche lehren nun Folgendes: Der zeitliche Verlauf der Kathodenüberspannung bei der Elektrolyse von Oxalsäure-Schwefelsäure-Mischungen weicht anfangs erheblich von demjenigen ab, der bei oxalsäurefreier Schwefelsäure beobachtet wird. Wenn in diesem Fall die Überspannung sofort einen ziemlich bestimmten Wert erreicht, um dann mit der Zeit nur noch sehr langsam zuzunehmen, wird in jenem ein entsprechend stabiler Wert erst in einigen Minuten erreicht, worauf dann ebenfalls ein nur noch geringer Potentialzuwachs anschliesst. Dieses charakteristische Verhalten erhielten wir bei allen unseren Versuchen. Die nebenstehende Abbildung zeigt ein Beispiel, das den Unterschied der erwähnten zwei Fälle deutlich veranschaulicht.

Die Ursache dieses abweichenden Verhaltens glauben wir in Folgendem erblicken zu dürfen. Die Oxalsäure wirkt merklich depolarisierend. Infolgedessen wird ihre Anwesenheit den Anfangswert der Überspannung zunächst deutlich herabmindern. Wenn aber nun auf der Kathode gewisse Reduktionsprodukte entstehen, die mehr oder weniger festgehalten werden (adhärieren), so kann sich dadurch eine schwer leitende Schicht bzw. ein *Ohm'scher* Widerstand bilden, der ein u. U. beträchtliches Anwachsen der Überspannung zur Folge haben wird (s. Marie, C. R., Bd. 147, S. 1400, 1908). Dass nun tatsächlich eine solche Schicht wahrscheinlich ist, haben wir durch folgenden Versuch festgestellt.

Eine unserer normalen Elektrolysierzellen ($\frac{1}{2}$ Liter Weckglas mit 50 cm³ Bleikathode) wurde in der üblichen Weise beschickt (s. S. 25). Hierauf wurde 15 Minuten ein Strom von 10 Amp. hindurchgeleitet und unter Strom der Kathodenraum völlig entleert. Dann wurde die Kathode mit heissem Wasser abgespült und das Spülwasser gesammelt. Diese Operation wurde 20mal wiederholt. Die gesammelten Spülwasser enthielten neben etwas Oxalsäure und Schwefelsäure einen absitzenden pulverigen Körper. Dieser wurde abfiltriert, in destilliertem Wasser suspendiert und lange gekocht. Er geht zum grössten Teil in

Lösung und zeigt dann die Reaktionen der Glykolsäure. Demnach dürfte es sich um ein Polyglykolid handeln.

Infolge der starken Veränderung, die die Überspannung bzw. die Diffusionsschicht am Anfang eines jeden Versuches erfährt, sahen wir uns genötigt, bei der theoretischen Auswertung unserer Versuchsergebnisse diese nicht auf den eigentlichen Anfang der Elektrolyse zu beziehen, sondern auf diejenige Zeit t_A , die dem relativ stabilen Überspannungswert A (s. Fig. 3) entspricht. Dass sämtliche Konzentrationen infolgedessen einer Korrektur bedurften, versteht sich von selbst.

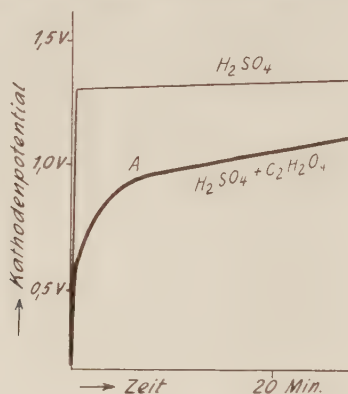


Fig. 3.
Stromdichte konstant $0,2 \text{ A/cm}^2$

4. Zusammensetzung des Katholyten.

a) Analytisches.

In bezug auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Katholyten war uns die Arbeit von *Mohrschulz* (Z. S. f. El. Chem., Bd. 32, S. 434, 1926) von grossem Nutzen. Seine Bestimmungsmethode für Oxalsäure und Glyoxylsäure haben wir auch für unsere Arbeit als zweckmässig erachtet und angewandt. Die Oxalsäure wird als Ca-Salz von den übrigen Säuren getrennt und kann gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Die Glyoxylsäure wird mit Semicarbazid gefällt und ausgewogen, ausserdem kann die Schwefelsäure (nach *Raschig*) als Benzidinsulfat der quantitativen Messung zugeführt werden. Zur Bestimmung der Glykolsäure trennten wir diese von der Glyoxylsäure mittelst der Ba-Salze. Nach Rückgewinnung der freien Säure mittelst Schwefelsäure charakterisierten wir sie als solche. Sie wurde umkristallisiert, ihr Schmelzpunkt und die Mischprobe festgestellt oder ihre Menge titrimetrisch mit Permanganat ermittelt.

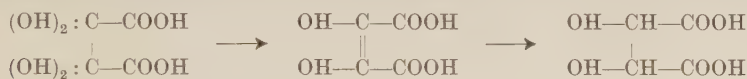
Als Resultat der quantitativen Analyse folgt, dass die Glyoxylsäure und Glykolsäure praktisch die einzigen Stoffe darstellen, die

aus Oxalsäure entstehen, denn ihre Summe entspricht ziemlich genau der Menge umgesetzter Oxalsäure (d. h. Abnahme vermindert um in den Anodenraum abgewanderte Menge). Es erschien aus diesem Grunde überflüssig, nach weiteren Reduktionsprodukten zu suchen, die höchstens in ganz belanglosen Mengen vorhanden sein konnten.

Anders steht es allerdings mit der Bildung möglicher Zwischenstufen. Solche können nämlich in nur verschwindend kleinen Mengen vorhanden sein, und ihre Kenntnis kann für das Verständnis des Reaktionsverlaufes von grossem Nutzen sein. Da nun *Mohrschulz* die Dioxyweinsäure als Zwischenstufe vermutet, haben wir ihr Verhalten gegenüber kathodischem Wasserstoff untersucht.

Es zeigte sich, dass diese Säure in schwefelsaurer Lösung leicht reduziert wird. Als Zwischenstufe entstand hierbei eine Säure, die auf Zusatz von kaustischem Alkali eine schöne violette Färbung ergab. Diese Reaktion ist für Dioxymaleinsäure charakteristisch. Die Menge dieses Zwischenproduktes war jedoch zu gering, um aus dem Elektrolyten isoliert werden zu können.

Als Endprodukt entstand Mesoweinsäure und Traubensäure.



Da die Reduktion von Dioxyweinsäure zu Dioxymaleinsäure und Weinsäure auch bei Gegenwart von Oxal-, Glyoxyl- und Glykolsäure glatt gelingt und der Nachweis der Zwischenstufe mit NaOH nicht gestört ist, sollte bei den Hauptversuchen der Katholyt ebenfalls die charakteristische Reaktion mit kaustischem Alkali ergeben, wenn dort überhaupt Dioxyweinsäure gebildet wird.

Da wir nun weder diese Reaktion noch die Endprodukte, Mesoweinsäure und Traubensäure, feststellen konnten, so glauben wir nicht, dass die Dioxyweinsäure eine Zwischenstufe zur Bildung der Glyoxyl- oder Glykolsäure darstellt.

b) Mengenmässige Zusammensetzung.

Die folgenden Tabellen geben die für wachsende Versuchszeiten sich ergebende Zusammensetzung des Katholyten bei verschiedenen Versuchen wieder. Auf der einen Seite sind die Konzentrationen angegeben, die experimentell beobachtet, auf der anderen die entsprechenden Werte, die gemäss unserer Theorie mittelst der Gleichungen (11), (12) und (13) errechnet wurden. Jede Tabelle bezieht sich auf einen Versuch, dessen konstante Temperatur und Stromdichte angegeben sind. Die Versuchsanfangskonzentration des Katholyten war, mit Ausnahme von Versuch 1, in allen Fällen 1-n. in bezug auf Oxalsäure, 1-n. in bezug auf Schwefelsäure und 0-n. in bezug auf Glyoxyl- bzw. Glykolsäure. Bei Versuch 1 betrug die Oxalsäurekonzentration 0,6 Äq. Liter. Da die in jeder Tabelle angeführten Zeiten nicht auf den

entsprechenden Versuchsanfang Bezug haben, sondern auf den auf Seite 32 erwähnten Zeitpunkt t_A , so erscheinen hier andere Anfangskonzentrationen. Überall sind nun die Werte derart umgerechnet, als ob zu dieser Zeit t_A (d. h. der in den Tabellen mit 0 bezeichneten Zeit) die Oxalsäurekonzentration 1 geherrscht hätte. Die Grössen x , y und z bedeuten:

x = Konzentration der Oxalsäure
 y = Konzentration der Glyoxylsäure
 z = Konzentration der Glykolsäure

Die Faktoren a , b , c und γ sind die bei der Berechnung nach (11), (12) und (13) zur Anwendung gelangten Koeffizienten, wobei a , b und c mit 100 erweiterte und in reziproken Minuten gemessene Werte darstellen.

Zum Schluss sind schliesslich noch an vier Beispielen die gefundenen und berechneten Werte von x , y und z graphisch in Abhängigkeit von der Zeit wiedergegeben. Dabei stellen bei allen Figuren die ausgezogenen Kurven den theoretisch geforderten Verlauf dar, die umkreisten Punkte dagegen die experimentell beobachteten Werte. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung wenigstens am Anfang der Versuche recht befriedigend.

Tabelle 7.

Versuch 1: 7⁰, 0,2 A/cm² $a = 1,22$ $b = 0,16$ $c = 1,27$ $\gamma = 0,10$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,19	0,02			
20	0,75	0,38	0,05	0,776	0,375	0,048
60	0,45	0,60	0,11	0,467	0,611	0,110
100	0,30	0,70	0,17	0,281	0,728	0,172
140	0,17	0,78	0,22	0,169	0,776	0,232
180	0,10	0,80	0,26	0,104	0,783	0,288

Tabelle 8.

Versuch 2: 20⁰, 0,2 A/cm² $a = 1,15$ $b = 0,53$ $c = 1,20$ $\gamma = 0,35$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,19	0,03			
20	0,78	0,30	0,13	0,787	0,296	0,122
60	0,48	0,40	0,31	0,487	0,408	0,300
100	0,30	0,44	0,45	0,301	0,435	0,453
140	0,17	0,47	0,53	0,186	0,416	0,584
180	0,10	0,50	0,56	0,115	0,377	0,691
220	0,05	0,51	0,57	0,071	0,328	0,782

Tabelle 9. Versuch 3:40⁰, 0,2 A/cm²

$$a = 1,08 \quad b = 0,8 \quad c = 1,14 \quad \gamma = 0,48$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,15	0,04			
20	0,80	0,22	0,17	0,796	0,220	0,165
60	0,50	0,27	0,39	0,505	0,281	0,379
100	0,30	0,30	0,55	0,320	0,280	0,554
140	0,17	0,30	0,66	0,202	0,255	0,690
180	0,08	0,32	0,71	0,129	0,214	0,801
220	0,05	0,29	0,75	0,082	0,175	0,885

Tabelle 10. Versuch 4:40⁰, 0,4 A/cm²

$$a = 1,78 \quad b = 1,39 \quad c = 1,90 \quad \gamma = 0,44$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,18	0,08			
20	0,68	0,28	0,27	0,684	0,279	0,275
40	0,47	0,30	0,45	0,468	0,311	0,446
60	0,30	0,30	0,59	0,320	0,302	0,594
80	0,20	0,31	0,67	0,219	0,277	0,714
100	0,11	0,34	0,71	0,150	0,239	0,817

Tabelle 11. Versuch 5:40⁰, 0,6 A/cm²

$$a = 2,48 \quad b = 1,6 \quad c = 2,66 \quad \gamma = 0,43$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,19	0,04			
13	0,70	0,28	0,21	0,708	0,294	0,214
27	0,50	0,34	0,37	0,488	0,337	0,375
40	0,33	0,38	0,46	0,345	0,342	0,501
53	0,23	0,40	0,51	0,244	0,328	0,609
67	0,14	0,41	0,56	0,169	0,296	0,709

Tabelle 12. Versuch 6:40⁰, 0,8 A/cm²

$$a = 3,01 \quad b = 1,76 \quad c = 3,24 \quad \gamma = 0,37$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,22	0,03			
10	0,72	0,34	0,17	0,723	0,334	0,176
20	0,52	0,38	0,31	0,532	0,385	0,309
30	0,37	0,30	0,43	0,378	0,402	0,428
40	0,25	0,31	0,51	0,273	0,393	0,533
50	0,17	0,31	0,56	0,198	0,382	0,614

Tabelle 13. Versuch 7:60⁰, 0,2 A/cm²

$$a = 1,02 \quad b = 0,7 \quad c = 1,07 \quad \gamma = 0,56$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,20	0,08			
40	0,65	0,28	0,33	0,652	0,277	0,333
80	0,42	0,29	0,54	0,425	0,292	0,535
120	0,26	0,29	0,69	0,278	0,272	0,695
160	0,15	0,26	0,79	0,181	0,242	0,818
180	0,08	0,25	0,84	0,118	0,205	0,914

Tabelle 14. Versuch 8:60⁰, 0,4 A/cm²

$$a = 1,65 \quad b = 1,03 \quad c = 1,75 \quad \gamma = 0,52$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,23	0,07			
20	0,72	0,30	0,28	0,705	0,307	0,271
40	0,50	0,32	0,44	0,496	0,335	0,440
60	0,34	0,32	0,59	0,350	0,331	0,581
80	0,20	0,33	0,70	0,247	0,312	0,695
100	0,15	0,28	0,78	0,174	0,283	0,794

Tabelle 15. Versuch 9:60⁰, 0,6 A/cm²

$$a = 2,22 \quad b = 1,2 \quad c = 2,37 \quad \gamma = 0,49$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,22	0,09			
13	0,73	0,29	0,27	0,735	0,304	0,253
27	0,54	0,31	0,43	0,527	0,349	0,403
40	0,38	0,34	0,54	0,387	0,361	0,522
53	0,27	0,35	0,61	0,284	0,356	0,625
67	0,19	0,33	0,68	0,204	0,336	0,718

Tabelle 16. Versuch 10:60⁰, 0,8 A/cm²

$$a = 2,5 \quad b = 1,23 \quad c = 2,7 \quad \gamma = 0,47$$

Zeit Minuten	beobachtet			berechnet		
	x	y	z	x	y	z
0	1,00	0,17	0,10			
10	0,74	0,27	0,24	0,764	0,258	0,230
20	0,58	0,33	0,35	0,583	0,313	0,342
30	0,42	0,38	0,42	0,445	0,340	0,444
40	0,28	0,40	0,46	0,340	0,349	0,531
50	0,18	0,43	0,50	0,260	0,346	0,608

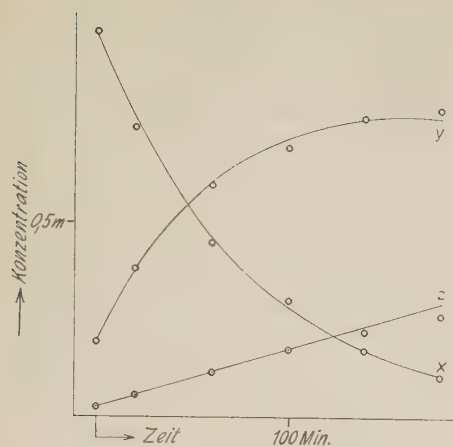


Fig. 4.

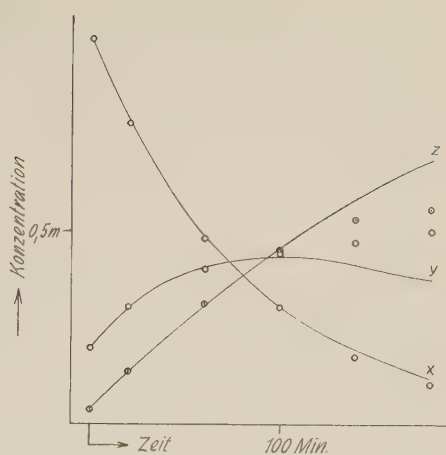


Fig. 5.

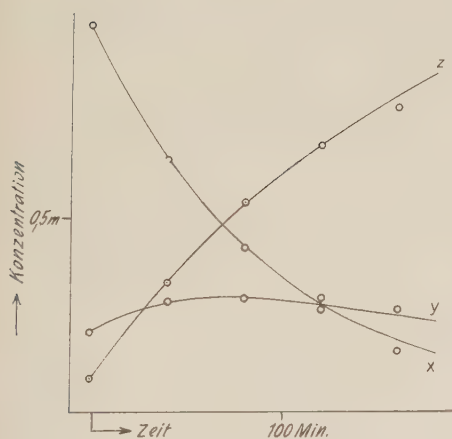


Fig. 6.

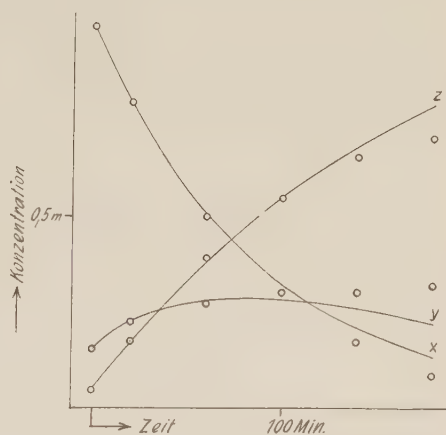


Fig. 7.

Schlusswort

Abschliessend kann gesagt werden, dass die vorliegende Arbeit die Kinetik der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure, in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur, im grossen und ganzen gut wiedergibt. Auf Grund dieser kinetischen Ergebnisse ist es möglich, über die Konzentrationsverhältnisse der reagierenden Stoffe in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode, sowie über die Dicke der der Kathode adhärierenden Schicht positive Aussagen zu machen. Insbesondere ist gezeigt worden, dass ein Teil der bei der Reduktion als Zwischenprodukt entstehenden Glyoxylsäure an Ort und Stelle, d. h. ohne die der Kathode adhärierende Schicht zu verlassen, weiter reduziert wird. Um weitere Einzelheiten des Vorganges aufzuklären,

würde es beispielsweise notwendig sein, die Potentiale zu bestimmen, von welchen ab die erste bzw. die zweite Stufe durchlaufen werden kann, und ausserdem sollte die Frage der Überspannung, in Abhängigkeit von Stromdichte und Temperatur, wenigstens für den vorliegenden Fall eindeutig geklärt sein.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit bezweckt die Erforschung der Kinetik der elektrochemischen Reduktion der Oxalsäure. Dabei beschränkt sie sich zweckmässig auf die Untersuchung von Reduktionen in schwefelsaurer, wässriger Lösung an Bleikathoden bei wechselnder Temperatur (7° – 60°) und Stromdichte ($0,2$ – $0,8$ A/cm²). Die Ergebnisse, die unter den genannten Bedingungen erzielt wurden, können folgendermassen kurz zusammengefasst werden:

1. Die Reduktion der Oxalsäure führt zur Hauptsache zur Bildung von Glyoxylsäure und Glykolsäure nebeneinander. Andere Reaktionsprodukte entstehen nur in geringen Mengen.

2. Es darf angenommen werden, dass Glykolsäure stets aus intermediär entstandener Glyoxylsäure und nicht direkt aus Oxalsäure gebildet wird.

3. Die Abnahme der Konzentration der Oxalsäure mit der Zeit erfolgt gemäss einer Reaktion erster Ordnung. Die diesem Vorgang zugeordnete Reaktionskonstante wurde experimentell festgestellt.

4. Dieses Verhalten wurde als die Folge der zwei aufeinanderfolgenden Vorgänge, Diffusion der Oxalsäure gegen die Kathode und elektrochemische Reduktion, gedeutet.

5. Die an der Kathode entstehende Glyoxylsäure wird, sofern sie nicht weiter reagiert, in den Kathodenraum hinein diffundieren, wodurch hier die Konzentration dieser Säure zunimmt.

6. Die im Kathodenraum befindliche Glyoxylsäure wird, in völliger Analogie zur Oxalsäure, weiterreagieren. Demnach diffundiert sie zur Kathode, woselbst sie durch elektrochemische Reduktion in Glykolsäure übergeführt wird. Dieser Reaktionsmechanismus führt auch hier zu einem Reaktionsverlauf erster Ordnung, dessen zugeordnete Reaktionskonstante experimentell festgestellt wurde.

7. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass die an der Kathode entstehende Glyoxylsäure sofort zu Glykolsäure weiter reduziert wird, bevor sie in den Kathodenraum abzdifundieren vermag. Diese Wahrscheinlichkeit wurde experimentell ermittelt und dabei festgestellt, dass sie, zwischen 40° und 60° , ungefähr gleich $\frac{1}{2}$ ist. Rund die Hälfte der effektiv entstehenden Glyoxylsäure wird also, bei der genannten Temperatur, nicht als solche in den Kathodenraum hinein diffundieren.

8. Diese Wahrscheinlichkeit ist sowohl von der Temperatur als auch von der Stromdichte abhängig, und zwar wächst sie mit steigender Temperatur und fällt mit zunehmender Stromdichte. Es wird gezeigt, dass dieses Verhalten im wesentlichen eine Folge des Geschwindigkeitsverhältnisses der beteiligten Reaktionen ist.

9. Auf Grund unserer kinetischen Ergebnisse ist es möglich, auch über die Verhältnisse in unmittelbarer Umgebung der Kathode positive Angaben zu machen. So konnte festgestellt werden, dass die der Kathode anhaftende Diffusionsschicht eine Dicke von ca. $2 \cdot 10^{-3}$ cm hat und dass die Konzentration der Oxalsäure in unmittelbarer Nähe der Kathode ungefähr drei- bis fünfmal kleiner ist als im Inneren des Kathodenraumes.

Lebenslauf

Ich, *André Robert Gobat*, wurde am 29. Oktober 1906, als zweiter Sohn des Zivilingenieurs Robert Gobat und seiner Frau Jenny Adele, geborene Preiswerk, in Sierre, Kanton Wallis, Schweiz, geboren. Mein Heimatort ist Crémines, Kanton Bern, Schweiz. Ich besuchte die Primarschule in Kilchberg bei Zürich, die Realschule in Basel und die Evangelische Lehranstalt in Schiers, Kanton Graubünden, wo ich im Sommer 1926 die Maturitätsprüfung erfolgreich bestand. Nachdem ich drei Semester an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich Maschineningenieur und Fachlehrer für Mathematik und Physik studierte, wandte ich mich im Herbst 1928 dem Studium der Physikalischen Chemie zu. Vier Jahre (1928–1932) studierte ich an der Universität Zürich und weitere vier Jahre (1932–1936) an der Universität Basel. Zwischen 1936 und 1939 war ich mit der Erforschung industrieller Probleme beschäftigt. Ende 1939 konnte ich wieder meine Studien aufnehmen und beendete sie mit der vorliegenden Dissertation im Frühjahr 1940.

